

36

JP5209366

**Title:**  
**PRODUCTION OF HIGHLY RESILIENT WOOL-LIKE WOVEN FABRIC**

**Abstract:**

**PURPOSE:**To provide the subject woven fabric comprising polyester blended yarns bearing a combination of woolly high resilience, firm texture, bulkiness, soft touch, and deep dyeability. **CONSTITUTION:**The objective woven fabric can be obtained by (A) applying medium to high twists on air jet-interlaced yarn made up of, as sheath yarns, relaxedly heat-treated yarns from polyester semi-drawn yarns  $\leq 5\%$  in boiling water shrinkage rate and  $\geq 2$  denier in single fiber fineness and, as core yarns, isophthalic acid-copolymerized polyester yarns or polyester yarns formable of microvoids produced by caustic reduction  $\geq 8.0\%$  in boiling water shrinkage rate and 3.0-10.0 denier in single fiber fineness, followed by (B) weaving and then caustic reduction.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-209366

(43) 公開日 平成5年(1993)8月20日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 6 M 11/38				
D 0 2 G 3/22				
3/26				
3/36				

7199-3B

D 0 6 M 5/02

F

審査請求 未請求 請求項の数2(全6頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平4-36957

(22) 出願日 平成4年(1992)1月29日

(71) 出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72) 発明者 古結 久晴

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

帝人株式会社内

(74) 代理人 弁理士 白井 重隆

(54) 【発明の名称】 高反撥性ウールライク繊維の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 ウールの高反撥性、張り腰、嵩性、ソフト感および濃染効果を兼ね備えたポリエステル混繊系の製造法を提供すること

【構成】 鞘糸として、沸水収縮率5%以下、単糸繊度2 de 以上のポリエステル半延伸糸の弛緩熱処理糸を、芯糸として、沸水収縮率8.0%以上、単糸繊度3.0~10.0 de のイソフタル酸共重合ポリエステル系またはアルカリ減量加工によりマイクロボイドが形成されるポリエステル糸を配した空気交絡糸に中〜強撚を施してから製織し、アルカリ減量する。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 鞘糸として、沸水収縮率が5%以下、単繊維繊度が2 de以上のポリエステル半延伸糸の弛緩熱処理糸を、芯糸として、沸水収縮率が8.0%以上、単繊維繊度が3.0~10.0 deで、かつイソフタル酸が共重合されているか、またはアルカリ減量により糸表面にマイクロボイドを生じて高深色性を呈するポリエステル糸を配してなる空気交絡糸に、該糸の太さ (de) に応じて  $2,450 / (de)^{1/2} \sim 28,000 / (de)^{1/2}$  で示される範囲の撚を施し、これを経糸および／または緯糸に用いて製織してからリラックス熱処理し、次いでアルカリ減量に付することを特徴とする、高反撥性ウールライク織物の製造方法。

【請求項2】 空気交絡糸が、鞘糸のオーバーフィード量10%以下で、芯糸のオーバーフィード量1.0%以上で、かつ鞘糸と芯糸のオーバーフィード差1.0~9.0%で空気交絡加工された請求項1記載の高反撥性ウールライク織物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高反撥性ウールライク、特に梳毛調織物の製造方法に関し、さらに詳細にはイラツキのない、濃染効果を呈し、しかも縫製時のあたり（プレスアタリ）の出ない、ウールのタッチと風合いを有する、高反撥性織物の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、ポリエステルフィラメントの仮撚糸からなるウールライクと称されている織物は、外観的に高級感がなく、嵩性を残すと反撥性が不足し、逆に反撥性を出そうとすると嵩性が不足するといった問題点があった。そこで、特公昭61-19733号公報、同60-22096号公報などに示されるような、仮撚撚回複合糸が開発された。しかし、このような糸でも、甘撚糸の場合は依然として仮撚糸と同様に、高級感のない外観と、高い嵩性に引きづられて反撥性不足による腰のない風合いしか得られず、ウール感とはほど遠いものであった。

【0003】 他方、該複合糸に中撚～強撚を付与してから、アルカリ減量加工を行って、嵩性と反撥性をコントロールすることにより、高級感のある外観を表現できる。

【0004】 ただ、この場合でも、強い反撥性を表現するためには、強撚を付与する必要があるが、強撚を付与すると、糸が最密充填的に締まり硬くなり、嵩性が低下する。また、このような強撚織物にアルカリ減量加工を強く施すと、嵩性はあるが、反撥性は減少し、不必要なドレープ性が出てしまう。一方、アルカリ減量加工を弱くすると、反撥性はあるが嵩性不足となり、結局現状ではウールの風合いにはほど遠いレベルにある。

【0005】 そこで、これらの欠点を解消するため、鞘

2

糸の単繊維繊度より、芯糸の単繊維繊度を太くすることが提案されている。しかし、この場合は、鞘糸と芯糸の単繊維繊度差による染着濃度差によるイラツキが発生するという新たな問題点が生じる。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、中～強撚、さらにはアルカリ減量加工を採用した際に生じる上記の問題点、すなわち嵩性と反撥性との間に横たわる二律背反性の問題を克服して、プレスアタリがなく、しかもウール的高反撥性と嵩性を備え、イラツキのない、濃染効果を兼ね備えた素材を提供しようとするものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、鞘糸として、沸水収縮率が5%以下、単繊維繊度が2 de以上のポリエステル半延伸糸の弛緩熱処理糸を、芯糸として、沸水収縮率が8.0%以上、単繊維繊度が3.0~10.0 deで、かつイソフタル酸が共重合されているか、またはアルカリ減量により糸表面にマイクロボイドを生じて高深色性を呈するポリエステル糸を配してなる空気交絡糸に、該糸の太さ (de) に応じて  $2,450 / (de)^{1/2} \sim 28,000 / (de)^{1/2}$  で示される範囲の撚を施し、これを経糸および／または緯糸に用いて製織してからリラックス熱処理し、次いでアルカリ減量に付することを特徴とする、高反撥性ウールライク織物の製造方法が提供される。

【0008】 本発明のウールライク織物の製造に当たっては、先ず①沸水収縮率が5%以下、単繊維繊度が2 de以上、好ましくは2.5~4.5 deの、ポリエステルフィラメント糸の半延伸の弛緩熱処理糸を鞘糸として、他方②沸水収縮率が8.0%以上、好ましくは10~16%で単繊維繊度が3.0~10.0 deで、かつイソフタル酸が共重合されているかまたはアルカリ減量により糸表面にマイクロボイドを生じて高深色性を呈するポリエステルフィラメント糸を芯糸として準備し、両者を空気交絡処理に付する。

【0009】 次に、得られた空気交絡糸に、その太さ (デニール、de) に応じて、 $2,450 / (de)^{1/2} \sim 28,000 / (de)^{1/2}$  の範囲の中～強撚を施した撚糸を経糸および／または緯に用いて製織する。そして、最後に得られた織物にアルカリ減量を施すものである。

【0010】 本発明において、①の鞘糸、すなわち、ポリエステル半延伸糸の弛緩熱処理糸は、例えば引取速度2,200~4,500 m/分で得られた、単繊維繊度がおよそ2 de以上のポリエステル半延伸糸をオーバーフィード量0.5~5.0%、非接触型ヒーター温度160~210℃、0.01~0.30秒間セットして得ることができる。

【0011】 この場合、フィラメントを構成するポリエステルとしては、通常のポリエチレンテレフタレートホ

モノポリマー、第3成分を共重合した上記ポリマーが挙げられる。特に第3成分としては、イソフタル酸が好ましい。また、事後のアルカリ減量によりフィラメント表面にマイクロポイドを形成するようなポリマー（微細孔形成剤が導入されたポリマー）も好ましく用いられる。

【0012】一方、②の芯糸としては、イソフタル酸を5～30モル%共重合したポリエチレンテレフタレート、または事後のアルカリ減量処理によりマイクロポイドを形成するポリマーで構成されるものであることが必要である。後者については、例えば特開昭57-112464号公報、同57-103518号公報などに開示されている。

【0013】この芯糸の物性としては、沸水収縮率が8.0%以上、好ましくは10～20%、単繊維繊度が3.0～10.0 deの範囲になければならない。また、この芯糸は45～60%の伸度を有することが好ましい。

【0014】上記①および②の糸は、一緒に空気交絡処理に付される。この場合、両者の使用割合は①：③＝25：75～75：25（重量）とすればよい。空気交絡としては、インターレース、タスラン加工の何れであってもよい。

【0015】なお、留意すべきは、鞘糸と芯糸の間の糸足差に係数するフィード量であり、一般には、鞘糸のオーバーフィード量を10%以下、芯糸のそれは1.0%以上とし、かつ鞘糸と芯糸とのオーバーフィード差を1.0～9.0%の範囲に調整するのが好ましい。

【0016】このようにして得られた空気交絡糸には、その太さ（de）に応じて、 $2,450 / (de)^{1/2} \sim 28,000 / (de)^{1/2}$  の範囲の中～強撚を施して撚糸とするが、この撚糸には必要に応じてサイジングー熱セットなどの後処理を施してもよい。

【0017】本発明では、このような撚糸を経および／または緯糸に用いて製織し、リラックス熱処理を施してから、あるいはこれと同時にアルカリ減量を行う。この場合のアルカリ減量率は、目的とする反撥性、嵩性などに応じて、5～30重量%の範囲から適宜選べばよい。なお、当然のことながら、芯糸、鞘糸の単繊維繊度は、アルカリ減量処理後においても、それぞれ3 de以上、および2 de以上に維持されねばならない。

【0018】

【発明の作用】以上の説明から明らかなように、本発明は、一面では従来からドレープ効果を兼備したシルキー風合いを得るための手段として採用されている異収縮混織糸の糸使いをシルキー風合いとは全く別のウールライク風合いを呈するように工夫し、かつ中～強撚とアルカリ減量加工との加成的組合せによって梳毛織物に酷似したウールライク織物を表現するのに成功したものである。

【0019】以下に、ウールライク風合い、特性を表現

するための、本発明の各構成要件の意義について述べる。

【0020】まず、ウールライク風合い、特性としては次の要求特性が挙げられる。

A. 一般的要求特性

①イラツキがないこと。

②濃染効果（深色効果）が、どの色相においてもあること。特に、ウールにおいては、黒色深色効果が要求されることは周知のとおりである。

③縫製時のプレスアタリがないこと。

【0021】B. ウールタッチ

①スパン感およびヌメリ感

②嵩性とソフト感

③張り腰と反撥性

【0022】しかるに、上記の要求特性と本発明の各構成要件との関係は以下のとおりである。

A-①（イラツキ解消）

ポリエステル半延伸糸の弛緩熱処理（鞘糸）とイソフタル酸を共重合したポリエステルフィラメント糸、またはアルカリ減量によりその表面にマイクロポイドを生じるポリエステル糸（芯糸）との組合せによる。

【0023】周知のように、従来の異収縮混織糸の致命的欠陥は、芯-鞘間の物性差に起因するイラツキである。本発明では、このイラツキの問題は、両糸の染料吸尽率が高いレベルで近接していることを利用して解決される。

【0024】しかも、糸表面に比較的多く存在する鞘糸にポリエステル半延伸糸の弛緩熱処理糸を用いるのはイラツキ解消のみならず、その特異な繊維構造が風合いにも好ましい結果をもたらす。この特異な繊維構造とは、結晶分子がランダムに配向していることであり、これにより、格別のヌメリ感が現出し、また自己伸長することもある。ちなみに、通常の延伸糸にあっては、結晶分子はほとんど繊維軸方向に沿って配向している。

【0025】A-②（濃染効果）

A-①で述べたように、芯糸、鞘糸ともに高いレベルの染色吸尽率を示すことによる。特に、鞘糸であるポリエステル半延伸糸の弛緩熱処理糸は、上述のように結晶分子がランダム化されていることから染料がフィラメント断面内に均一に吸尽される。

【0026】A-③（プレスアタリの解消）

鞘糸の単繊維繊度を2.0 de以上としたことによる。この鞘糸の単繊維繊度が小さすぎると、織物にしたのちの熱処理で該鞘糸の単繊維が織物の表面にループとして発現してこれが縫製時のアタリの原因になる。

【0027】B-①（スパン感とヌメリ感の表現）

鞘糸と芯糸との空気交絡構造によりスパン感が得られる。併せて、上記鞘糸自身の特異な繊維構造により、格別のヌメリ感が強調される。

【0028】B-②（嵩性とソフト感の確保）

5

鞘系の沸水収縮率を3%以下～（自己伸長領域にまで及ぶ）範囲として、他方、芯系のそれを8%以上としたことによる。

【0029】ここで、鞘系のポリエステル半延伸系の沸水収縮率が5%以下であることの必要性は、芯系として高い沸水収縮率を有する系と組合せて織物にした後のリラックス熱処理により嵩性を出すためである。従って、鞘系の沸水収縮率が高いと芯系と鞘系の沸水収縮率差が高くとも、織物にしたのちの熱処理で鞘系が収縮し望む嵩性が得られない。好ましくは自己伸長性系が好適である。

【0030】一方、芯系としては、沸水収縮率が8.0%以上のポリエステル系を配する。しかし、沸水収縮率があまりに高すぎると織物にした時点で伸長回復が悪く歪み（笑）が発生するので、その上限は高々25%とする。一方沸水収縮率が8%未満になると、鞘系との糸足差が小さくなり、ウールの嵩性が得られない。かかる観点から前記の沸水収縮率を有する系を配する。沸水収縮率の好ましい範囲は12～20%である。

【0031】これらの糸の空気交絡加工においては、鞘系のオーバーフィード量が10%以下で、芯系のオーバーフィード量が1.0%以上で、かつ鞘系と芯系のオーバーフィード差が1.0～9.0%の、2フィード空気交絡加工であるとき、最も適度な、スパンタッチとエアリー感を付与することができる。また、このよう条件で空気交絡加工して得られた糸は、従来の仮撚撚回復糸が15～20%程度の糸足差を有するため芯鞘の各成分に分極しやすいことから、コナレが悪く、得られる織物がフカツクという欠点がなく、糸が全体としてコナレており、ウールのそれにより近づいた構造を呈する。

【0032】この場合、鞘系のオーバーフィード量が10%を超えるとループ感が強くなりすぎ、不快感のあるタッチとなり、ファースナ現象がおこる。また、製織時に開口不良となり、スクイが発生しやすい。他方、芯系のオーバーフィード量が1%未満では該鞘系とうまく交絡しない。

【0033】ただ、空気交絡加工による嵩性およびソフト感の現出により、冒頭で述べたように、織物としての反撥性、腰が阻害されることは否めない。そこで、リラックス処理により、低下した張り腰、反撥性を回復させつつ、嵩性、ソフト感を維持するのが、製織前の中～強撚の付与、および製織後のアルカリ減量加工である。

【0034】B-③（張り腰と反撥性の確保）  
基本的には、芯系の単繊維繊度が織物の張り腰と反撥性を支配する。この観点から、芯系の単繊維繊度は、3.0～10.0 de であることが必要である。これが3.0 de 未満と細すぎると、事後で如何に撚糸数を調整してもウールライクの張り腰と反撥性は得られない。一方10.0 de を超えると織物にしたとき折れ感のあるシワが発生する。これらの点を考慮すると、芯系の単繊維

6

繊度は別延方式では3.0～6.0 de が好ましく、直延方式では4.0～10.0 de が好ましい。

【0035】しかし、単に、芯系の単繊維繊度を3.0～10.0 de に維持するだけでは真にウールライクの反撥性、張り腰は得られない。つまり、リラックス熱処理による織物のバルクアップ（bulk up）により、その分だけ、反撥性と張り腰が低下するからである。この二律背反性を克服するのが、前記した製織前の中～強撚の撚糸、および製織後のアルカリ減量加工である。

【0036】つまり、予め、中～強撚の付与により、リラックス熱処理によって生じる反撥性と張り腰の低下分を補償し、他方、この撚糸により阻害されるソフト感、嵩性の低下分は、撚糸構造にある空気交絡系のアルカリ減量により回復させようとするものである。

【0037】本発明に関連して芯鞘構造の空気交絡系の鞘系として、ポリエステル半延伸系を配して、シワ回復性の改善された布帛を得ることは、特開昭62-101526号公報に開示されている。また、同公報には、芯系として、第3成分を共重合して高収縮化したポリエステル系を用いてもよいことも記載され、該第3成分の一つとしてイソフタル酸が例示されている。

【0038】しかしながら、同公報には、発明の目的として、単に、「シワ回復の向上」が示されているのみで、本発明のようなウールにまつわるオーバーオール特性を充足させるという課題は窺知されない。さらに、同公報には、本発明の課題の解決にとって不可欠の要件である鞘系および芯系の単繊維繊度、特定の撚糸範囲、および布帛のアルカリ減量の組合せによる効果についても教えるところはない。

【0039】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。

#### 実施例1

紡糸速度3,200m/分で紡糸して得られた80 de /24フィラメント（単繊維繊度3.3 de）のポリエステル半延伸系を、オーバーフィード量1.5%、セット温度185℃（プレートヒーター）、熱処理時間0.05秒間で処理し、沸水収縮率0%とした糸を鞘系とした。一方、イソフタル酸を10.0%共重合したポリエステルから得られた、沸水収縮率15%の別延糸75 de /15フィラメント（単繊維繊度5 de）を芯系とした。そして、芯系のオーバーフィード量3%、鞘系のオーバーフィード量7%の下に、圧空圧8 kg/cm<sup>2</sup>、400m/分の速度でタスラン加工を行って、芯-鞘構造の空気交絡混織糸を得た。

【0040】得られた空気交絡混織糸を1,200T/M [15,300/(de)<sup>1/2</sup>; de=163]に加撚した撚糸を経緯に用い、2/2の綾組織で、生機密度経42.2本/cm、緯21.9本/cmで製織した。この生機を100℃で20秒予備リラックスし、サーキ

ユラーリラクサーでトップ温度120℃で40分リラックスし、風乾後プレセットで充分経、緯に収縮させてから、13重量%のアルカリ減量を行った。次いで、液流染色機で分散染料を用いて135℃、60分間染色を行い、仕上げた。

【0041】得られた染色布には、イラツキは全くなく、また、染色布はL値9.87の黒発色性を有し、しかも好ましい張り腰、高反撥性、嵩性を兼備し、ウールに近似した織物であった。各風合い特性の評価を表1に示す。また、この染色布を乾熱アイロンで150℃、5秒間、圧力14g/cm<sup>2</sup>の条件で限度見本と比較するテスト方法でプレスアタリを評価したところ、アタリ現象も全く見られなかった。

#### 【0042】実施例2

芯糸として、リン酸ジメチルカルシウム塩が0.5重量%ブレンドされたポリエステル未延伸糸から別延により得られた、沸水収縮率16%の75de/12フィラメント（単繊維繊度6.3de）を用いるほかは実施例1と同様にして糸加工および織物仕上げを行い、染色布（L値=9.91）を得た。得られた染色布は実施例1と同様、本発明のねらう効果を有するものであった。

#### 【0043】比較例1

実施例1において、鞘糸の単繊維デニールを1.5deとする以外は実施例1と同様の操作を行った。

#### 【0044】比較例2

実施例1において、芯糸の単繊維デニールを2.5deとする以外は実施例1と同様の操作を行った。

#### 【0045】比較例3

実施例1において、鞘糸の単繊維デニールを1.5de、芯糸のそれを2.5deとする以外は同様の操作を行った。

#### 【0046】比較例4

実施例1において、撚糸数を131T/m〔2,200\*

\* / (de)<sup>1/2</sup>〕とする以外は実施例1と同様の操作を行った。

#### 【0047】比較例5

実施例1において、撚糸数を2362T/m〔30,000 / (de)<sup>1/2</sup>〕とする以外は実施例1と同様の操作を行った。

【0048】以上の比較例1~5、および実施例1において得られた染色布の下記風合いについて評価した。同時に実施例1の染色布に相当する羊毛織物の風合いを同様にして測定し、羊毛織物の各風合いをそれぞれ5級と位置付け評価した。結果を表1に示す。

【0049】各風合いの判定は下記の方法によった。

##### ①スパン感

織物表面の毛羽感を官能評価し、5級に等級化した。

##### ②ヌメリ感

KES（男用冬スーツ風合い）よりHV（ハンドバリュウ）を測定し等級化。

##### ③嵩性

嵩性をウール梳毛（St）と各水準を測定し、5級に等級化した。

##### 【0050】④ソフト感

KESの圧縮特性のWC（圧縮仕事量）を5級に等級化した。

##### ⑤張り

KESの曲げ特性のBを5級に等級化した。

##### ⑥腰

KES（男用冬スーツ風合い）よりHVを測定し5級に等級化した。

##### ⑦反撥性

KESの曲げ特性の2HB（ヒステリシス幅）を5級に等級化した。

##### 【0051】

【表1】

風合い	実施例1	比較例					羊毛織物
		1	2	3	4	5	
スパン感	4.5	4	4.5	4.5	5.0	3.5	5
ヌメリ感	5	5	5	5	3.5	3.0	5
嵩性	4.5	4.5	4.5	4.5	5	3.0	5
ソフト感	4.5	4.5	4.5	5	5	3.0	5
張り	5	4.5	3.5	3.0	2.5	5	5
腰	5	4.5	4.0	4.0	2.0	5	5
反撥性	5	4.5	3.5	3.0	2.0	5	5

#### 【0052】

【発明の効果】本発明によれば、ウールライク風合いがある程度得られる手段として知られていた従来技術、すなわち仮撚捲回復合糸に中〜強撚を付与してから製織

し、アルカリ減量する工程において、該仮撚捲回復合糸に代えて、鞘糸および芯糸の単繊維繊度を特定した空気交絡糸を採用することにより、この交絡構造が事後の中〜強撚の付与、製織後のアルカリ減量加工と相融和して

飛躍的に改善されたウールライク織物が提供される。

【0053】このことは、本発明がポリエステルフィラメント系を出発原系とするにもかかわらず、短繊維で構

成される天然ウールの風合い、特性に近似させて、合成繊維をして天然ウールへの途を拓いたことを意味し、その工業的意義は多大のものがある。

---

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

D 0 2 J 1/00

K

D 0 3 D 15/00

C 7199-3B

// D 0 6 M 101:32

# IDS REFERENCES



FOR



37

JP7138354

**Title:**  
**IMPROVED CATALYST FOR POLYESTER FORMATION**

**Abstract:**  
Novel polyesterification catalysts comprising a phosphorus component and a titanium component are disclosed which are useful in preparing improved blends of polyester and polycarbonate resins.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-138354

(43) 公開日 平成7年(1995)5月30日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 63/85	N M W			
63/183	N M E			
C 0 8 K 3/00	K J Q			
C 0 8 L 67/02	L P E			
69/00	L P R			

審査請求 未請求 請求項の数28 OL (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平6-155093	(71) 出願人	390041542 ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ GENERAL ELECTRIC CO MPANY アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ クタデイ、リバーロード、1番
(22) 出願日	平成6年(1994)7月7日	(72) 発明者	ウィレム・フレデリック・ヘンドリック・ボ ーマン アメリカ合衆国、インディアナ州、エバン スビル、ログウッド・ドライブ、209番
(31) 優先権主張番号	0 9 0 6 0 7	(74) 代理人	弁理士 生沼 徳二
(32) 優先日	1993年7月12日		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改良されたポリエステル化触媒

(57) 【要約】

【目的】 ポリエステル化反応に有効な触媒作用を発揮し、しかしエステル-カーボネート交換反応に触媒作用を示さない新規なポリエステル化触媒。

【構成】 ポリエステル樹脂及びポリカーボネート樹脂の改善された配合物の製造に有用な、燐成分及びチタン成分を含有してなる新規ポリエステル化触媒が提供される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 燐成分及びチタン成分を含有してなるポリエステル化触媒系。

【請求項 2】 触媒系が燐化合物及びチタン化合物の錯体を含んでなる請求項 1 記載のポリエステル化触媒系。

【請求項 3】 燐化合物とチタン化合物が約 3 : 1 未満のモル比で錯体中に存在する請求項 2 記載のポリエステル化触媒系。

【請求項 4】 燐化合物及びチタン化合物が約 2 : 1 未満のモル比で錯体中に存在する請求項 3 記載のポリエステル化触媒系。

【請求項 5】 前記モル比が約 1 : 1 未満である請求項 4 記載のポリエステル化触媒系。

【請求項 6】 燐化合物が燐酸エステル又は塩、亜燐酸エステル又は塩、亜燐酸又はホスフィン酸である請求項 2 記載のポリエステル化触媒系。

【請求項 7】 燐化合物が亜燐酸、ジフェニルホスファイト、フェニルホスフィン酸、ジブチルホスファイト、ジイソプロピルホスファイト、ジフェニルデシルホスファイト及び燐酸二水素ナトリウムから選ばれる請求項 5 記載のポリエステル化触媒系。

【請求項 8】 チタン化合物がチタンエステルである請求項 2 記載のポリエステル化触媒系。

【請求項 9】 チタン化合物がテトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート又はテトラ-2-エチルヘキシルチタネートである請求項 8 記載のポリエステル化触媒系。

【請求項 10】 燐成分及びチタン成分を含有してなるポリエステル化触媒系を用いてポリエステルを製造し、ついで該ポリエステルのポリカーボネートと配合する工程を含んでなるポリエステル/ポリカーボネート配合物の製造法。

【請求項 11】 ポリエステルがポリ(1,4-ブチレンテレフタレート)である請求項 10 記載の方法。

【請求項 12】 ポリカーボネートがポリ(ビスフェノール-A)カーボネートである請求項 10 記載の方法。

【請求項 13】 ポリエステル化触媒系が燐化合物及びチタン化合物の錯体を含んでなる請求項 10 記載の方法。

【請求項 14】 燐化合物及びチタン化合物が約 3 : 1 未満のモル比で錯体中に存在する請求項 13 記載の方法。

【請求項 15】 燐化合物及びチタン化合物が約 2 : 1 未満のモル比で錯体中に存在する請求項 14 記載の方法。

【請求項 16】 燐化合物が燐酸エステル又は塩、亜燐酸エステル又は塩、亜燐酸又はホスフィン酸である請求項 14 記載の方法。

【請求項 17】 燐化合物が亜燐酸、ジフェニルホスファイト、フェニルホスフィン酸、ジブチルホスファイト、

ジイソプロピルホスファイト、ジフェニルデシルホスファイト及び燐酸二水素ナトリウムから選ばれる請求項 16 記載の方法。

【請求項 18】 チタン化合物がチタンエステルである請求項 17 記載の方法。

【請求項 19】 チタン化合物がテトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート又はテトラ-2-エチルヘキシルチタネートである請求項 18 記載の方法。

【請求項 20】 さらに、補強剤、酸化防止剤、流動促進剤、着色剤、顔料、耐衝撃性改良剤、難燃化剤、ドリップ防止剤及びこれらの任意の混合物から選んだ添加剤をポリエステル/ポリカーボネート配合物に添加する工程を含んでなる請求項 10 記載の方法。

【請求項 21】 補強剤がガラスフレーク、ガラスビーズ、ガラス繊維、重合体繊維、タルク、雲母、珪灰石及びこれらの任意の混合物から選んだものである請求項 20 記載の方法。

【請求項 22】 ジオール及びジカルボン酸又はその誘導体を燐成分及びチタン成分を含有してなるポリエステル化触媒系の存在下で反応させることからなるポリエステルの製造法。

【請求項 23】 ジオールがブチレングリコールでありかつジカルボン酸又はその誘導体がテレフタル酸である請求項 22 記載の方法。

【請求項 24】 ポリエステル化触媒系が燐化合物：チタン化合物のモル比約 3 : 1 未満の燐化合物及びチタン化合物の錯体を含有してなる請求項 22 記載の方法。

【請求項 25】 燐成分及びチタン成分から本質的になるポリエステル化触媒系。

【請求項 26】 燐成分及びチタン成分を含有してなるポリエステル化触媒系を用いてポリエステルの製造し、ついで該ポリエステルのポリカーボネートと配合する工程から本質的になるポリエステル/ポリカーボネート配合物の製造法。

【請求項 27】 ジオール及びジカルボン酸又はその誘導体を燐成分及びチタン成分を含むポリエステル化触媒系の存在下で反応させることからなるポリエステルの製造法。

【請求項 28】 ジオールとジカルボン酸又はその誘導体とをエステル化触媒の存在下で反応させることからなるポリエステル樹脂の製造法において、チタン化合物及び燐化合物の錯体から本質的になるエステル化触媒を使用することを特徴とする改良法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は新規ポリエステル化触媒系に関する。特に、本発明は燐成分及びチタン成分を含有してなるポリエステル化触媒系に関する。より特定のいえば、本発明は燐化合物及びチタン化合物の錯体を含有してなるポリエステル化触媒系；及びこれらの触媒

系を使用して製造されたポリエステルとポリカーボネートとの配合物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリ（エチレンテレフタレート）、すなわちPET、及びポリ（ブチレンテレフタレート）、すなわちPBT、のようなポリエステルは射出成形及びチューブ押出のような成形法による製品の製造に広く使用されている。化学的安定性、耐溶剤性及び低いガス透過性を包含するポリエステルの多くの性質のために、これらは吹込成形、異形押出及び熱成形のような成形操作に

対しても魅力あるものとして有望視されている。  
【0003】ポリエステルを他の樹脂と配合することによってそれらに他の有用な性質を付与することも当該技術において周知である。ポリブチレンテレフタレートは、耐高温耐荷重変形性ととも高い靱性及び延性を必要とする用途に使用するために商業的に芳香族ポリカーボネート及びゴムのような他の成分と配合されている。しかしながら、ポリエステルの製造中に又はポリエステル及びポリカーボネートの配合物を所要の高温度で加工する際に、エステル-カーボネート交換反応のような化学的相互作用が生じ、その結果として強度の低下及び成形サイクル時間の増加がもたらされることが認められている。これらの化学的相互作用はポリエステルの合成工程中に使用された残留チタンエステル-基ポリエステル化触媒の活性によって助長される。

【0004】これらの欠点を克服するために従来技術においてなされた種々の試みにはポリエステルの製造中にキレート触媒を使用する方法も包含されている。たとえば、McCreadyの米国特許第4,452,969号明細書にはテトラアルキルチタネートとサリチル酸メチル、リンゴ酸、グリシン又は酒石酸ジブチルのような置換カルボン酸誘導体との反応によって製造されたチタン含有キレートを使用することが教示されている。同様に、Brunelleの米国特許第4,452,970号明細書にはテトラアルキルチタネートとオルト-置換ヒドロキシ芳香族化合物との反応によって製造されたチタン含有キレート触媒の使用が教示されている。

【0005】従来技術においてなされた他の試みはエステル化反応段階の後に安定剤を添加する方法を包含している。たとえば、Salikiらの米国特許第4,031,165号明細書には脂肪族ポリエステル/芳香族ポリエステルブロック共重合体の製造のためにチタン触媒を使用し、ついでランダム共重合の生起を防止するためにある特定の燐化合物失活剤を添加することが教示されている。

【0006】Bierらの米国特許第4,115,371号明細書；及びHorlbeckらの米国特許第4,208,527号明細書にはエステル化反応後に含燐失活剤を使用することによってポリエステルの変色を減少させることが教示されている。Kuhnrichらの米

国特許第4,482,700号明細書には変色を生じないポリエステルの製造するためにチタン触媒及び亜燐酸とモノエポキシドとから製造された助剤を使用するポリエステルの製造法が教示されている。

【0007】さらに、Sugermanらの米国特許第4,600,789号、同第4,623,738号及び同第4,657,988号明細書にはカップリング剤及び再重合剤としてネオアルコキシオルガノチタネート化合物を使用することが教示されている。触媒失活剤の使用によって満足すべき結果が達成されたが、かかる追加の処理工程は費用がかかりかつ操作上の観点からも非効率的である。したがって、この余分な追加の工程を排除する触媒を開発し得たならば現在の技術水準に顕著な進歩をもたらすであろう。

【0008】今般、本発明者は、当該技術において長年にわたって探求されてきたかかる問題点は本発明のポリエステル化触媒系の使用によって満足に解決されることを認めた。驚くべきことに、本発明の新規触媒系はジカルボン酸、及び/又はその誘導体とグリコールとのポリエステル化反応に対して有効な触媒作用を発揮し得るが、芳香族エステルとカーボネートとの交換反応には触媒作用を示さないものである。

【0009】

【発明の概要】本発明によれば、燐成分及びチタン成分を含有してなる新規ポリエステル化触媒系が提供される。この触媒系は好ましくは燐化合物対チタン化合物を約3:1未満のモル比、より好ましくは約2:1未満のモル比で含む燐化合物及びチタン化合物の錯体である。好ましい燐化合物は亜燐酸、ジフェニルホスファイト、フェニルホスフィン酸、ジブチルホスファイト、ジイソプロピルホスファイト、ジフェニルデシルホスファイト、燐酸二水素ナトリウム又はこれらの任意の混合物である。好ましいチタン化合物はテトライソプロピルチタネート、テトラ-2-エチルヘキシルチタネート、テトラブチルチタネート又はそれらの混合物である。さらに、本発明によれば、燐成分及びチタン成分を含有してなるポリエステル化触媒系を用いてポリエステルの製造し、ついで該ポリエステルのポリカーボネートと配合することからなるポリエステル/ポリカーボネート配合物の製造法が提供される。

【0010】さらにまた、本発明はジオール及びジカルボン酸を燐成分及びチタン成分を含有してなるポリエステル化触媒系の存在下で反応させることからなるポリエステルの製造法を提供するものである。

【0011】

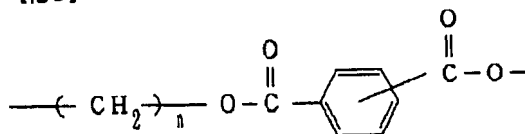
【発明の詳細な開示】本発明において使用するに適するポリエステルは一般に、好ましくは約2個ないし約10個の炭素原子を含む脂肪族ジオール、脂肪族エーテルジオール又は脂環族ジオール、又はそれらの混合物及び一種又はそれ以上の芳香族又は脂環族ジカルボン酸から誘

5

導されるものである。好ましいポリエステルは脂肪族ジオール及び芳香族ジカルボン酸から誘導されるつぎの一般式：

【0012】

【化1】



【0013】（式中、nは2-10の整数、好ましくは2-4の整数である）の反復単位をもつものである。もっとも好ましいポリエステルはポリ（エチレンテレフタレート）及びポリ（ブチレンテレフタレート）；もっとも好ましくはポリ（ブチレンテレフタレート）である。また、全組成物の重量に基づいて約0.5ないし約50\*

6

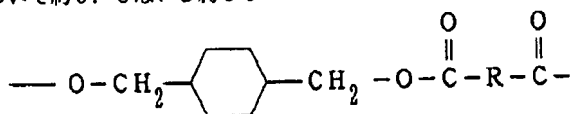
\*重量%の割合の追加量のポリオール及び/又は酸を有する上記ポリエステルも本発明において使用し得る。これらの酸は2-20個の範囲の炭素原子数をもつ脂肪族又は脂環族酸であり得る。同様に、グリコールは上記と同一範囲の炭素原子数をもつ脂肪族又は脂肪族グリコールであり得る。ポリアルキレンエーテルグリコールも全グリコール部分の分子量が100-10,000の範囲である場合は使用し得る。すべてのかかるポリエステルはたとえば米国特許第2,465,319号及び同第3,047,539号明細書の教示に従って製造し得る。

10

【0014】脂環族ジオール及び芳香族ジカルボン酸から誘導されるポリエステルも有用である。これらは、たとえば次式：

【0015】

【化2】



【0016】（式中、シクロヘキサン環はそのシス-及びトランス-異性体から選ばれ、そしてRは6-20個の炭素原子を含むアリール基又は脂環式基を表わしかつ芳香族ジカルボン酸から誘導された脱カルボキシル化残基である）の反復単位をもつポリエステルを形成するようにたとえば1,4-（シクロヘキサジメタノール）のシス-又はトランス-異性体のいずれか（又はそれらの混合物）と芳香族ジカルボン酸とを縮合させることによって製造される。

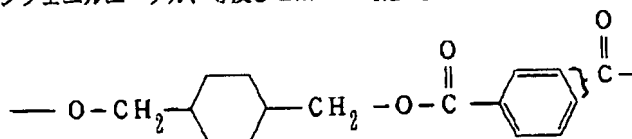
【0017】脱カルボキシル化残基Rによって表わされる芳香族ジカルボン酸の例はイソフタル酸又はテレフタル酸、1,2-ジ（p-カルボキシフェニル）エタン、4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、等及びこ※

※これらの混合物である。1,4-又は1,5-ナフタリンジカルボン酸の場合のような融合環を含む酸も存在し得る。また、シクロヘキサジカルボン酸のような脂環族ジカルボン酸も使用し得る。好ましいジカルボン酸はテレフタル酸又はテレフタル酸とイソフタル酸との混合物である。

【0018】別の好ましいポリエステルは1,4-シクロヘキサジメタノールのシス-又はトランス-異性体のいずれか（又はそれらの混合物）とイソフタル酸及びテレフタル酸の混合物との反応によって誘導し得る。かかるポリエステルは式：

【0019】

【化3】

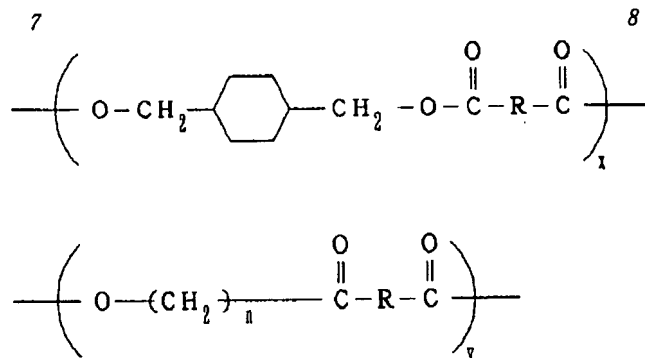


【0020】の反復単位をもつであろう。さらに別の好ましいポリエステルはシクロヘキサジメタノール、アルキレングリコール及び芳香族ジカルボン酸から誘導される共ポリエステルである。これらの共ポリエステルは、たとえば1,4-シクロヘキサジメタノールのシ

ス-又はトランス-異性体のいずれか（又はそれらの混合物）及びアルキレングリコールと芳香族ジカルボン酸とを、次式：

【0021】

【化4】

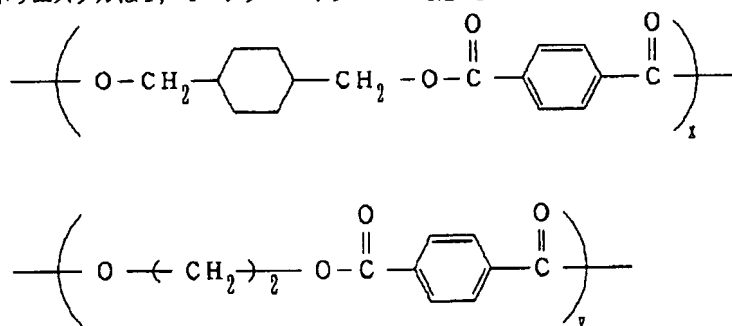


【0022】（式中、シクロヘキサン環はそのシスー及びトランスー異性体から選ばれ、Rは前記定義したとおりであり、nは2-10の整数であり、x単位は約1ないし約99重量%を構成しそしてy単位は約99ないし約1重量%を構成する）の単位をもつ共ポリエステルを形成するように、縮合させることによって製造される。かゝる好ましい共ポリエステルは1, 4-シクロヘキサ\*

\*ンジメタノールのシスー又はトランスー異性体のいずれか（又はそれらの混合物）及びエチレングリコールとテレフタル酸とを80:20:100のモル比で反応させることによって誘導し得る。これらの共ポリエステルは次式：

【0023】

【化5】



【0024】（式中、x及びyは前記の意義を有する）の反復単位を有する。本発明の実施において使用されるポリエステルは通常60:40比のフェノール:テトラクロロエタン混合物又は類似の溶剤中で20-30℃で測定して約0.4ないし約2.0dl/gの固有粘度をもつ。本発明の実施に有用な好ましいポリアルキレンアリーレートは少なくとも約0.5dl/gの固有粘度をもつポリ（1, 4-ブチレンテレフタレート）である。他の有用なポリエステルは少なくとも約0.5dl/gの固有粘度をもつポリエチレンテレフタレート又はポリ（1, 4-シクロヘキサンジメタノールテレフタレート）である。

【0025】本発明にとって臨界的な条件は本発明のポリエステルが本発明の特徴とする触媒系の存在におけるエステル化反応によって製造されることである。本発明のポリエステルの製造に有用な本発明の触媒系は燐成分及びチタン成分の両者を含有してなる。これらの触媒は一般に燐化合物及びチタン化合物の錯体の形である。燐化合物対チタン化合物のモル比は好ましくは約3:1未満、より好ましくは約2:1未満であり、約1:1未満であることもできる。

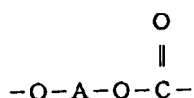
【0026】好ましい燐化合物は燐酸エステル又は塩、亜燐酸エステル又は塩、亜燐酸又はホスフィン酸、たとえば亜燐酸、ジフェニルホスファイト、フェニルホスフィン酸、ジブチルホスファイト、ジイソプロピルホスファイト、ジフェニルデシルホスファイト、燐酸二水素ナトリウム、及びこれらの任意の混合物、を包含するが、それらに限定されるものではない。これらの化合物は当業者に既知の方法に従って製造され又は多数の供給源から商業的に入手し得る。

【0027】好ましいチタン化合物はテトライソプロピルチタネート、テトラ-2-エチルヘキシルチタネート、テトラブチルチタネート又はそれらの混合物を包含する当業者に既知のチタンのアルキルエステルを包含する。これらの化合物は当業者に既知の方法に従って製造され又は多数の供給源から商業的に入手し得る。本発明の含燐チタン触媒は一般にチタン化合物と燐化合物とを混合して錯体を形成するか、又はこれら両成分を反応器に別々に添加することによって製造される。

【0028】エステル化反応に使用される触媒の量は一般に酸又はエステルの量に基づいて約0.005ないし0.2重量%の範囲である。本発明のポリエステルの典

型的な製造法においては、ジオール、ジカルボン酸及び本発明の触媒を約180ないし約300℃に加熱してエステル化反応を行なわせる。かかるエステル化条件は当業者には既知である。

【0029】本発明の好ましい実施態様においては、該ポリエステルをついでポリカーボネート樹脂と配合する。本発明の配合物の製造に有用なポリカーボネート樹脂は一般に芳香族ポリカーボネート樹脂である。これらは典型的には、二価フェノールをホスゲン、ハロホルメート又はカーボネートエステルのようなカーボネート前駆体と反応させることによって製造される。一般的に言えば、かかるカーボネート重合体は式：



(式中、Aは該重合体の製造反応に使用される二価フェノールの二価芳香族基である)の反復構造単位をもつものとして表わし得る。好ましくは、本発明の樹脂質混合物を提供するために使用されるカーボネート重合体は約0.30ないし約1.00dl/gの範囲の固有粘度(塩化メチレン中で25℃で測定して)をもつ。かかる芳香族カーボネート重合体を提供するために使用し得る二価フェノールは官能基としてそれぞれが芳香族核の炭素原子に直接結合されている2個のヒドロキシル基を含む単環又は多環芳香族化合物である。典型的な二価フェノールは、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン; ハイドロキノン; レゾルシノール; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン; 2, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン; ビス(2-ヒドロキシフェニル)メタン; ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン; ビス(4-ヒドロキシ-5-ニトロフェニル)メタン; 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン; 3, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン; 2, 2-ジヒドロキシジフェニル; 2, 6-ジヒドロキシナフタリン; ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン; ビス(3, 5-ジエチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン; 2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン; 2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン; 5'-クロル-2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン; ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルスルホン; 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル; 4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジクロルジフェニルエーテル; 4, 4'-ジヒドロキシ-2, 5-ジヒドロキシジフェニルエーテル; 等である。

【0030】上記のポリカーボネートの製造に使用するに同様に適する他の二価フェノールは米国特許第2, 999, 835号、同第3, 038, 365号、同第3, 334, 154号及び同第4, 131, 575号明細書に開示されている。これらの芳香族ポリカーボネート

は、たとえば上記したとき既知の方法、たとえば上記引用した特許文献及び米国特許第4, 123, 436号明細書に記載される方法に従って二価フェノールをホスゲンのようなカーボネート前駆体と反応させることによって、又は米国特許第3, 153, 008号明細書に記載されるようなエステル交換法によって、あるいは当業者に既知の他の方法によって製造し得る。

【0031】本発明のポリカーボネート混合物の製造に使用するためにカーボネート単独重合体よりもカーボネート共重合体又は相互重合体が望ましい場合には、2種又はそれ以上の異なる二価フェノールを使用するか又は二価フェノールとグリコールとの共重合体、又は二価フェノールとヒドロキシ末端又は酸末端ポリエステルとの共重合体又は二価フェノールと二塩基酸との共重合体を使用することもできる。米国特許第4, 001, 184号明細書に記載されるような分岐状ポリカーボネートも有用である。また、線状ポリカーボネート及び分岐状ポリカーボネートの配合物を使用することもできる。さらに、上記した物質の任意の配合物を芳香族ポリカーボネートを提供するための本発明の実施に使用し得る。

【0032】いずれにせよ、本発明の実施に使用するに好ましい芳香族カーボネートは単独重合体、たとえば2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノール-A)、から誘導される単独重合体であり、これはたとえばゼネラル・エレクトリック社から登録商標“レキサ(Lexan)”として商業的に入手し得る。

【0033】典型的には、ポリエステル及びポリカーボネートの配合物は約1ないし約9重量部のポリカーボネート及び約9ないし約1重量部のポリエステルを含有するであろう。好ましい実施態様においては、これらの配合物中のポリカーボネートの量は約5ないし約95重量部、より好ましくは約15ないし約85重量部、もっとも好ましくは約40ないし約60重量部の範囲であろう。それに対応して、ポリエステルの量は約95ないし約5重量部、より好ましくは約85ないし約15重量部、もっとも好ましくは約60ないし約40重量部の範囲であろう。

【0034】随意にポリカーボネート樹脂と配合される本発明のポリエステル樹脂はさらに補強剤、酸化防止剤、流動促進剤、顔料、耐衝撃性改良剤、難燃化剤、ドリップ抑制剤、等を包含するが、これらに限定されない任意慣用の添加剤と所望の割合で組み合わせ得る。本発明の実施に有用な補強剤は典型的にはガラスフレーク、ガラスビーズ、ガラス繊維、重合体繊維及びそれらの混合物、又はタルク、雲母、珪灰石のような鉱物質補強剤、前記の任意の混合物等から選定される。

【0035】本発明で使用される樹脂成分及びその他の成分は当業者に周知の方法によって好都合に一緒に配合処理される。ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂

及び他の任意の添加剤又は変性剤からなる配合物は約480ないし約550°Fの温度で押出機中に供給される。得られる押出体はついでペレット又は他の適当な形に細分化される。この混合物をついで射出成形機のような慣用の成形機中に供給して本発明の組成物を含んでなる新規製品を提供する。成形温度は約500ないし約580°Fであることができ、その際の金型温度は約100ないし約250°Fである。

## 【0036】

【実施例の記載】つぎに本発明を実施例を挙げてさらに10 詳述するが、これらは何等特許請求の範囲に規定した本発明の範囲を限定するものではない。

## \* 実施例1-5

攪拌機及び蒸留器溜出物冷却器及びトラップを備えた容量1リットルのガラス製反応器中でジメチルテレフタレート97g及び1, 4-ブタンジオール75mlを種々の触媒の存在下で反応させる。当初、反応温度は0.5-1時間の間150-175℃であり、ついで温度を250-260℃まで上昇させかつ圧力を0.15-0.25mmHgまで低下させて1-4時間ポリエステル化を行なわせた。結果を使用した触媒の組成と共に第1表に示す。

## 【0037】

## 【表1】

第1表

実施例番号	1	2	3	4	5
触媒, mg					
ジ (ジオクチル) ホスファート	50	—	—	—	—
テトライソプロピルチタネート <sup>a</sup>	—	50	—	—	—
チタンIV、ビス (ジオクチル) -	—	—	—	—	—
ホスファート-0、エチレンジオラト <sup>b</sup>	—	—	175	—	—
1:2 モル比のテトライソプロピル	—	—	—	—	—
チタネート (TPT) 及びジフェニル	—	—	—	—	—
デシルホスファイト <sup>c</sup>	—	—	—	300	—
1:4 モル比のTPT 及びジフェニル	—	—	—	—	—
デシルホスファイト	—	—	—	—	600
1:2 モル比のTPT 及びフェニル	—	—	—	—	—
ホスフィン酸	—	—	—	—	—
性質					
熔融粘度、ポイズ <sup>d</sup>	2600	—	4600	2000	—
備考	A	B	A	C	A

注:

<sup>a</sup> = “ケンリッチ (Kenrich)” KR41B、ケンリッチ・ペトロケミカルズ社製

<sup>b</sup> = “ケンリッチ” KR212、ケンリッチ・ペトロケミカルズ社製

<sup>c</sup> = “フェロ (Ferro)” 904、フェロ社製

<sup>d</sup> = 250℃で測定

A=白色重合体

B=反応を生起せず

30 C=おそい反応、白色生成物

第1表のデータは本発明の触媒 (実施例3、4及び5) は有効なエステル化触媒であることを示している。

## 【0038】 実施例6-9

重合時間及び触媒成分のモル比を変更した以外は実施例1-5の方法を反復する。結果を第2表に示す。

## 【0039】

## 【表2】

第2表

実施例番号	6A <sup>a</sup>	6	7	8	9
触媒, ppm <sup>a</sup>					
テトライソプロピルチタネート	90	—	—	—	—
1:2 モル比のテトライソプロピル	—	90	—	—	—
チタネート/ジイソプロピル	—	—	—	—	—
ホスファイト	—	—	90	—	—
1:2.5 モル比のテトライソプロ	—	—	—	—	—
ピルチタネート/ジイソプロピル	—	—	—	—	—
ホスファイト	—	—	—	90	—
1:3 モル比のテトライソプロピル	—	—	—	—	—
チタネート/ジイソプロピル	—	—	—	—	—



13

14

ホスファイト

ジ(ジオクチル)ホスファート

テトライソプロピルチタネート<sup>b</sup>

性質

重合時間、分

100

130

165

220

110

溶融粘度、ポイズ<sup>c</sup>

16900

19000

16500

3200

14000

注:

\* =比較例

<sup>a</sup> =最終重合体生成物中のppmチタンとして表わした濃度

<sup>b</sup> =ケンリッチ・ベトロケミカルズ社製

<sup>c</sup> =ティニアス・オルセン溶融プラストメーターを用いて250℃、21,600g重量、5分の予熱時間で、0.615インチ(長さ)×0.042インチ(直径)のオリフィスを通じて測定した。

【0040】上記第2表から、本発明の触媒を用いた場合、同一の触媒濃度で高粘度の樹脂を製造し得ることを\*

\*認め得る。

実施例10-14

実施例6-9からのポリエステル(PBT)生成物の試料を粉末化する。これらの粉末状生成物をついでビスフェノール-Aポリカーボネート(PC)粉末と0.85:1.0重量比で混合する。これらのPBT/PC配合物をついでモンサント社のメルトレオメーター中に装入しそして300℃に5分間加熱する。加熱後、この物質を速やかに押し出しそして得られる押し出体の一部をつぎに示す幾分厳しい条件のDSCプログラムに従う示差走査熱量計(DSC)を用いて分析する。

DSCプログラム

開始温度	最終温度	加熱速度	保持時間	注
40℃	260℃	20℃/分	N/A	第一加熱
260℃	260℃	0℃/分	20分	
260℃	200℃	20℃/分	N/A	
200℃	200℃	0℃/分	10分	
200℃	260℃	20℃/分	N/A	第二加熱

PBTの融点を測定する。第一の加熱から第二の加熱の間の融点の差が大きくなるほど、ポリカーボネート/ポリエステルとの交換反応の程度がより大になる。結果を後※

※記の第3表に示す。

【0041】

【表3】

第3表

実施例番号	10A <sup>a</sup>	10	11	12	13	14
ポリエステル	A	B	C	D	E	F
物理的性質						
融点、℃						
第一加熱	227	227	228	226	221	227
第二加熱	203	218	224	224	214	211
ΔT	24	9	4	2	7	16

注:

\* =比較例

A=実施例6<sup>a</sup>

B=実施例6

C=実施例7

D=実施例8

E=実施例9

F=1:1比のTPT/ジイソプロピルホスファイト触媒を1濃度90ppmで使用して製造したPBT  
第3表のデータは本発明に従って製造されたポリエステル/ポリカーボネート配合物は従来技術の触媒を用いて製造されたポリエステルを使用して製造された配合物と比較してエステル-カーボネート交換反応を低下させるという顕著な改良を与えることを示している。

【0042】実施例15-26

ポリエステル/ポリカーボネート樹脂配合物のエステル/カーボネート交換反応をジフェニルカーボネート(DPC)とビスブチレンベンゾエートとの反応をモデルとして説明する。フェニルベンゾエート対DPCの比を反応の度合を決定するために使用しそして80/100メッシュW. HP. 10フィートカラム上の5%OV-101を使用する気相クロマトグラフィーによって測定した。実験方法はつぎのとおりである。

【0043】DPC1.1g(5ミリモル)及びブチレンビスベンゾエート1.5g(5ミリモル)を大型の試験管中で混合しそして250℃に加熱しかつ十分に攪拌して均質溶液を得た。これらの混合物が完全に溶解した後、触媒溶液(一般に塩化メチレン中の)をシリンジによって添加した。これらの溶液を一様に振盪しそして10分、20分及び30分の反応時間後にこれらの溶液の

小部分（アリコート）を取り出した。これらのアリコートを $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ で希釈しそして気相クロマトグラフィーによって分析した。触媒溶液の割合は特に示さない限り $5 \times 10^{-3}$ ミリモルのT1が使用されるように選定した。

【0044】これらの燐／チタン触媒溶液はテトライソ\*

\*プロピル又はテトラエチルヘキシルチタネートに対応する燐化合物と混合し、ついで $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ で希釈することによって製造した。結果を後記の第4表に示す。

【0045】

【表4】

実施例番号	第4表														性質
	15A*	15B*	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	26A*
触媒															
テトライソプロピルチタネート	x														
(以下“TPT”と略称)															
テトラ-2-エチルヘキシル		x													
チタネート (以下“TOT”と略称)															
2当量ジフェニルホスファイト+TPT			x												
2当量フェニルホスフィン酸+TPT				x											
2当量ジブチルホスファイト+TPT					x										
2当量ジイソプロピルホスファイト+TPT						x									
2当量ジフェニルデシルホスファイト+TPT							x								
TOT+100 mg 磷酸二水素ナトリウム								x							
TOT+100 mg 重碳酸									x						
1当量ジフェニルホスファイト+TPT										x					
1当量フェニルホスフィン酸+TPT											x				
1当量ジブチルホスファイト+TPT												x			
1当量ジイソプロピルホスファイト+TPT													x		
1当量ジフェニルデシルホスファイト+TPT														x	
TOT+10mg 磷酸二水素ナトリウム															x
1.71	2.48	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.03	0.00	0.38	0.00	0.00	0.26	1.79
フェニルベンゾエート:DPC比															
* = 比較例															

【0046】1:1及び2:1のモル比をもつ燐及びチタンの錯体はエステル／カーボネートの交換反応の防止

17

に有効であることが認められる。上記した特許文献のすべてをここに参考文献として組み入れる。前記詳述したところに基づき、本発明の多くの変形は当業者には自明であろう。チタンの他のアルキルエステルのような広範囲の他のチタン化合物を本発明の触媒系に使用し得る。同様に、たとえば亜リン酸のような他の燐化合物を本発明の触媒系に使用し得る。これらの触媒はポリエチレンテ

18

レフタレート及びポリ(1, 4-ブチレンテレフタレート)を包含するが、それらに限定されない任意の既知のポリエステル製造に使用し得る。さらに、本発明のポリエステルとポリカーボネートのような他の熱可塑性樹脂との配合物は慣用の添加剤も含有し得る。すべてのかかる自明の修正ないし変形は特許請求の範囲に規定した本発明の意図する範囲内である。

---

フロントページの続き

(72)発明者 トーマス・ジェラルド・シャノン  
アメリカ合衆国、インディアナ州、エバン  
スビル、チェリー・ヒル・ドライブ、518  
番